(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월16일
(11) 등록번호 10-1286106
(24) 등록일자 2013년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0051557
(22) 출원일자 2011년05월30일
심사청구일자 2011년05월30일
(65) 공개번호 10-2012-0133065
(43) 공개일자 2012년12월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090027433 A*
Adv. Mater. Vol.22, 2010, pages 3906-3924 (2010.06.29.)*
Nanotechnology Vol.21, 2010, page 385701 (2010.08.26.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
최원국
서울특별시 양천구 목동서로 100, 목동아파트 303동 1202호 (목동)
박동희
서울특별시 강남구 강남대로120길 29, 202호 (논현동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 임도경

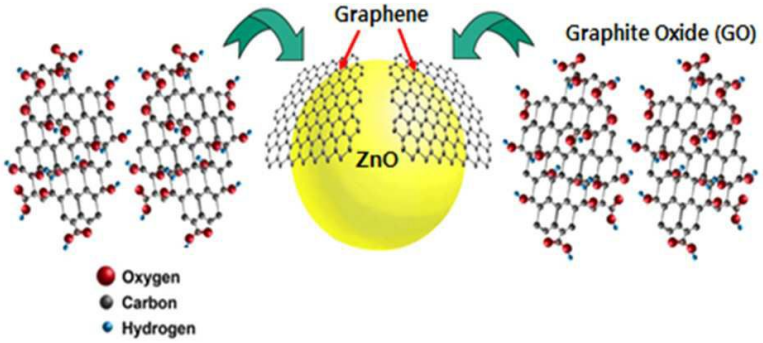
(54) 발명의 명칭 **화학적 박리를 이용한 그라핀의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자 사이의 화학적 결합을 이용하여 순수한 그라핀을 제조하는 방법 및 그에 따라 제조되는 그라핀과 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자를 그 특징으로 한다.

본 발명의 그라핀의 제조방법은 사용되는 재료의 가격이 저렴하고, 산처리와 같은 간단한 공정을 통하여 화학적 결합을 유도 및 분리할 수 있으며, 저온에서 반응이 이루어질 수 있어 부대 공정 시설에 비용이 많이 들지 않는다. 또한, 공정의 처리 기간이 길지 않아 빠르면서도 대량으로 제조할 수 있으며, 순수하면서도 결함이 적은 그라핀을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

권병욱

서울특별시 성동구 고산자로14길 40, 101동 2205호 (행당동, 두산아파트)

손동익

서울특별시 마포구 백범로25길 63, 삼성아파트 102동 805호 (염리동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010K000972
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술성장동력
연구과제명	비실리콘계열 태양전지용 투명 신소재 개발 및제작 기술개발
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

1) 흑연 표면을 산처리하여 산화 흑연을 제조하는 단계;

2) 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합하여 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 제조하는 단계; 및

3) 상기 제조된 입자를 산처리하여 그라핀을 분리하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물을 이용한 그라핀의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자는 금속 산화물 나노 입자의 외각에 그라핀이 둘러싸인 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질(Quasi metal oxide-graphene core-shell) 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 그라핀의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 ZnO, CuO, $BaCO_3$, Bi_2O_3, B_2O_3, $CaCO_3$, CeO_2, CrO_2, Cr_2O_3, FeO, CoO, NiO, GeO, Y_2O_3, ZrO_2, MoO, RuO_2, PdO, AgO, CdO, SnO, HfO_2, Ta_2O_5, Fe_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Li_2CO_3, $LiCoO_2$, MgO, IrO_2, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, PO_2, CaO, Sc_2O_3, Mn_2O_3, $MnCO_3$, MnO_2, Mn_3O_4, Nb_2O_5, PbO, Sb_2O_3, SnO_2, $SrCO_3$, Ta_2O_5, TiO_2, $BaTiO_3$, VO_2, V_2O_5, WO_3, Bi_2O_3 및 ZrO_2 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 그라핀의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 1) 단계의 산처리에 사용되는 산은 황산, 질산 및 염산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 그라핀의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 3) 단계의 산처리에 사용되는 산은 염산, 질산 및 황산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 그라핀의 제조방법

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합한 뒤 생성되는 고체 성분을 건조하여 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 그라핀의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 그라핀의 탄소 원자들이 단일층 내지 다섯층으로 형성되는 것을 특징으로 하는 그라핀

의 제조방법.

청구항 9

산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자가 반응하여 금속 산화물 나노 입자의 외각에 그라핀이 둘러싸인 것을 특징으로 하며, 상기 나노 입자는 금속 산화물이 핵을 형성하고, 산화 흑연으로부터 박리된 단일층의 그라핀이 휘어진 상태로 외곽에 껍질을 이루는 구조를 특징으로 하는 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 ZnO, CuO, $BaCO_3$, Bi_2O_3, B_2O_3, $CaCO_3$, CeO_2, CrO_2, Cr_2O_3, FeO, CoO, NiO, GeO, Y_2O_3, ZrO_2, MoO, RuO_2, PdO, AgO, CdO, SnO, HfO_2, Ta_2O_5, Fe_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Li_2CO_3, $LiCoO_2$, MgO, IrO_2, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, PO_2, CaO, Sc_2O_3, Mn_2O_3, $MnCO_3$, MnO_2, Mn_3O_4, Nb_2O_5, PbO, Sb_2O_3, SnO_2, $SrCO_3$, Ta_2O_5, TiO_2, $BaTiO_3$, VO_2, V_2O_5, WO_3, Bi_2O_3 및 ZrO_2 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자 사이의 화학적 결합을 이용하여 순수한 그라핀을 제조하는 방법 및 그에 따라 제조되는 그라핀과 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자를 그 특징으로 한다.

배 경 기 술

[0002] 차세대 꿈의 소재로 불리우고 있는 단일층 2차원 구조 탄소 원자 배열을 가지는 그라핀은 다른 탄소나노튜브(CNT)나 플러린(fullerene), 흑연(Graphite) 등의 나노 카본에 비해 연구 기간이 짧음에도 불구하고, 뛰어난 열전도도 및 전자이동도, 그리고 유연성과 같은 특유의 장점 때문에 더욱 각광받고 있다. 상기 그라핀이 적용될 수 있는 대표적인 예는 하기와 같다.

[0003] I) 그라핀은 LED, 태양 전지 등에서 사용되는 기존의 ITO 산화물을 투명전극을 대체할 수 있으며, 유연성이 우수하여 유연 전자 소자에 사용되어 유연성을 유지한 상태에서 소자의 특성 변화에 영향을 주지 않으면서 수명 및 내구성을 크게 향상 시킬 수 있다. 또한 그라핀은 이차전지, 슈퍼캐퍼시터(supercapacitor)등의 전극 재료로 사용될 수 있다.

[0004] II) 또한, 그라핀은 열전도율이 높아 III-V GaN의 고효율, 고휘도 LED의 제작시 문제점으로 부각되고 있는 방열 문제를 해결할 수 있는 새로운 방열 소재로 각광받고 있다.

[0005] III) 또한, 기존의 CNT에 비하여 분산성이 우수하고 2차원 평면 구조에서 고강도의 물리적 특성을 가짐으로 카본 복합 재료의 신 물질로 사용될 수 있다.

[0006] IV) 또한, 에너지-파수(E-k) 분산 도표에서, 그라핀 내 전자의 에너지는 파수에 선형적으로 변화(Ek)하는 관계를 보이고 있어, 전자의 유효질량 ($m_e^* = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 k}$)이 0에 가까운 것처럼 작동한다. 즉 질량이 없는 광자(photon)와 같은 빠른 속도로 움직이는 효과를 나타내므로, 초고속의 전자 소자를 제작할 수 있어 차세대 트랜지스터 재료로 유망 시 되고 있다.

[0007] V) 이외에도 그라핀의 경우 물분자에 대한 투습율이 매우 낮아 배리어 필름 재료로도 사용될 수 있어 유연 전자 소자용, 패키징용, 의료용 배리어 필름 재료에 응용될 수 있다.

[0008] 상기와 같은 효과를 기대할 수 있는 그라핀을 순수하게 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 계속 증가하고

있다. 기존의 그라핀을 제작하는 방식으로는 스카치 테이프로 흑연으로부터 박리에 의해 제작된 물리적인 그라핀 제조방법을 선두로 탄소나노튜브(CNT)를 이용하여 그라핀을 제조하는 방법[문헌1][M. Terrones, Materials science:unzipped Nature 458 845 (2009)], 화학증기증착방법(CVD)으로 그라핀을 성장시키는 방법[문헌2][K. S. Kim et al, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes Nature 457 706 (2009) D.H. Lee et al], [문헌3][Versatile carbon hybrid films composed of vertical carbon nanotubes grown on mechanically compliant graphene films, Adv. Mater., 22, 1247 (2010)], 액상에서 화학적 방법으로 박리하는 방법[문헌 4][A. A. Green et al Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation, Nano Letters 9 4031 (2009)]등이 알려져 있다.

[0009] 그러나 상기 알려진 방법은 공정 단가가 비싸거나 순수한 그라핀이 제조되기 어려운 바, 간단하면서도 순수한 그라핀을 제조하는 방법에 대한 연구가 지속적으로 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 순수한 그라핀을 용이하게 제조하는 방법을 개발하고자 연구, 노력한 결과, 산화된 흑연을 금속 산화물 나노 입자와 혼합한 뒤, 산처리하면 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 입자에서 껍질에 위치하는 그라핀이 박리되어 판상 형태로 제조될 수 있음을 발견함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 산화된 흑연을 금속 산화물 나노 입자와 혼합한 뒤 산처리하는 과정을 포함하는 그라핀의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 또한 본 발명의 다른 목적은 산화된 흑연을 금속 산화물 입자를 혼합하여 얻어지는 금속 산화물 나노 입자의 외각에 그라핀이 둘러싸인 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0014] 1) 흑연 표면을 산처리하여 산화 흑연을 제조하는 단계;

[0015] 2) 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합하여 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 제조하는 단계; 및

[0016] 3) 상기 제조된 입자를 산처리하여 그라핀을 분리하는 단계

[0017] 를 포함하는 금속 산화물을 이용한 그라핀의 제조 방법을 그 특징으로 한다.

[0018] 또한 본 발명은, 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자가 반응하여 금속 산화물 나노 입자의 외각에 그라핀이 둘러싸인 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자를 또 다른 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 그라핀의 제조방법은 사용되는 재료의 가격이 저렴하고, 산처리와 같은 간단한 공정을 통하여 화학적 결합을 유도 및 분리할 수 있으며, 저온에서 반응이 이루어질 수 있어 부대 공정 시설에 비용이 많이 들지 않는다. 또한, 공정의 처리 기간이 길지 않아 빠르면서도 대량으로 제조할 수 있으며, 순수하면서도 결함이 적은 그라핀을 제조할 수 있다.

[0020] 그리고 중간 과정에서 생성되는 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 입자는 전기 이동도가 매우 높은 그라핀이 외각을 둘러싸고 있어서, 전자의 전달 속도가 매우 높아 응답 속도가 높고 광특성이 우수하기 때문에, 기존의 금속 산화물의 양자점이 사용되어온 자외선 센서, LED, 기존 DSSC(dye-sensitized solar cell)의 전자 수송층인 TiO_2 대체 재료 등으로 응용되어 개발될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 산화 흑연 층의 표면이 산화 아연 나노 입자의 외곽으로 박리되는 현상을 모식화한 것이다.

도 2는 박리된 탄소 단일층의 작용기(카르복실기, 하이드록시기, 에폭시기)와 산화 아연 나노 입자간의 화학적 결합을 도식화한 것이다.

도 3은 그라핀이 산화 아연 나노 입자의 외각을 둘러싸고 있는 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 입자를 모식화한 것이다.

도 4는 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 입자에서 산화 아연이 제거되어 외각에 남은 그라핀이 펴진 상태를 모식화한 것이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 입자의 투과 전자 현미경의 사진이다.

도 6은 실시예 1에서 제조된 그라핀의 투과 전자 현미경 사진 및 주사 전자 현미경 사진(상단 좌, 우측)이다.

도 7은 실시예 1에서 제조된 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 입자 및 그라핀(우측 상단)의 X-선 회절 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 제조된 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 입자의 라만 분광 스펙트럼(Raman spectrum)이다.

도 9는 실시예 1에서 제조된 그라핀의 라만 분광 스펙트럼(Raman spectrum)이다.

도 10은 실시예 1에서 제조된 그라핀의 전자 에너지 손실 분광(EELS, electron energy loss spectrometry) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 1에서 제조된 그라핀의 에너지 분산 분석(EDX, energy dispersive X-ray emission) 그래프를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1에서 제조된 그라핀의 광전자 분광 분석(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프를 나타낸 것이아.

도 13은 실시예 2에서 제조된 유사 산화 구리-그라핀 핵-껍질 구조의 입자의 투과 전자 현미경의 사진이다.

도 14는 실시예 2에서 제조된 유사 산화 구리-그라핀 핵-껍질 구조의 입자의 X-선 회절 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자 사이의 화학적 결합을 이용하여 순수한 그라핀을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 그라핀의 제조방법은, 1) 흑연 표면을 산처리하여 산화 흑연을 제조하는 단계; 2) 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합하여 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 제조하는 단계; 및 3) 상기 제조된 입자를 산처리하여 그라핀을 분리하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0025] 먼저 흑연 표면을 산처리하여 흑연 표면에 작용기가 형성된 산화 흑연(graphite oxide)을 제조한다. 상기 산처리는 분말 상태의 흑연을 산에 넣고 반응시킴으로써 흑연 표면에 카르복실기(-COOH), 하이드록시기(-OH) 또는 에폭시기 등의 작용기를 형성시킬 수 있다. 상기 사용되는 산은 황산, 질산 및 염산 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 황산과 질산이 혼합된 혼합산을 사용하는 것이 좋다.

[0026] 상기 산처리한 흑연은 짙은 회색으로 변하게 되고, 이를 세척, 건조하여 산화 흑연을 얻는다.

[0027] 다음 상기 제조된 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합하여, 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 제조한다. 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자를 혼합하면 고체 성분이 용액 내에서 생성되며, 이를 건조하여 탄소와 금속 산화물이 결합된 입자를 얻을 수 있다.

[0028] 상기 금속 산화물은 그 종류가 제한되지 아니하나, 바람직하게는 ZnO, CuO, $BaCO_3$, Bi_2O_3, B_2O_3, $CaCO_3$, CeO_2, CrO_2, Cr_2O_3, FeO, CoO, NiO, GeO, Y_2O_3, ZrO_2, MoO, RuO_2, PdO, AgO, CdO, SnO, HfO_2, Ta_2O_5, Fe_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Li_2CO_3, $LiCoO_2$, MgO, IrO_2, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, PO_2, CaO, Sc_2O_3, Mn_2O_3, $MnCO_3$, MnO_2, Mn_3O_4, Nb_2O_5, PbO, Sb_2O_3, SnO_2, $SrCO_3$, Ta_2O_5, TiO_2, $BaTiO_3$, VO_2, V_2O_5, WO_3, Bi_2O_3 및 ZrO_2 중에서 선택되는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 ZnO, CuO 를 사용하는 것이 좋다.

[0029] 상기 금속 산화물 나노 입자는 금속 산화물의 전구체를 용매에 녹여 제조될 수 있으며, 상기 금속 산화물의 전구체로는 금속의 유도체의 형태이면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 금속의 아세테이트, 아세테이트 모노하이드레이트, 아세테이트 다이하이드레이트, 나이트레이트 테트라하이드레이트 또는 나이트레이트 헥사하이드레이트와 같이 반응 용매에 용해되어 금속 산화물 나노 입자를 제조할 수 있는 화합물을 사용한다.

[0030] 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자는 반응 용매에서 혼합되는 것이 바람직하며, 상기 반응 용매로는 N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디에틸포름아마이드 중에서 선택된 N,N-디메틸포름아마이드 용매를 사용하는 것이 좋다.

[0031] 이 때, 상기 금속 산화물의 전구체는 용매에서 0.0001 ~ 0.1 몰 농도로 용매에 용해되는 것이 바람직한데, 금속 산화물 입자의 고른 분포를 위해서는 상기 함량 범위로 용해되는 것이 좋다.

[0032] 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자의 혼합은 하나의 반응 용액에서 이루어질 수도 있으나, 각각 용매에 분산시켜 산화 흑연 용액과 금속 산화물 용액을 제조하여 혼합하는 것이 바람직하며, 이때 상기 용액의 혼합 비율은 부피비로 1 : 1 ~ 1 : 10 범위로 조절하는 것이 좋다.

[0033] 상기 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자가 혼합되면, 복수의 탄소층으로 이루어진 흑연의 표면에 생성된 작용기(카르복실기, 하이드록시기, 에폭시기)가 금속 산화물 나노 입자와의 화학 결합에 의하여, 탄소층이 박리되면서 금속 산화물 나노 입자의 외곽을 휘어지면서 둘러싸게 되어 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조(Quasi metal oxide-graphene core-shell)의 입자가 제조되게 된다.

[0034] 다음, 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 입자에서 핵 부분에 위치한 금속 산화물을 용해시키기 위하여 산처리를 진행하며, 산에 의하여 금속 산화물이 용해되면, 굽어진 그라핀이 펴지면서 단일층의 판상 형태로 얻어질 수 있다.

[0035] 상기 산처리에 사용되는 산은 pH 5 이하의 강산을 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 염산, 질산 및 황산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용하는 것이 금속 산화물의 용해에 보다 유리하다.

[0036] 상기 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 형성과정을 도식화하여 도 1 내지 4에 나타내었다.

[0037] 또한 본 발명은 상기 제조과정으로 제조된 그라핀을 제공한다. 상기 그라핀은 탄소 원자들이 단일층 또는 10 층 이내의 다층 구조로 형성되고, 바람직하게는 다섯층 이내로 형성되며, 0.34 ~ 3.4 nm의 두께를 나타낼 수 있다.

[0038] 또한 본 발명은 산화 흑연과 금속 산화물 나노 입자가 반응하여 금속 산화물 나노 입자의 외각에 그라핀이 둘러싸인 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자를 권리범위로 포함한다. 상기 나노 입자는 금속 산화물이 핵을 형성하고, 산화 흑연으로부터 박리된 단일층의 그라핀이 휘어진 상태로 외곽에 껍질을 이루는 구조를 나타낸다.

[0039] 이하, 본 발명을 실시예 및 제조예에 의해 상세히 설명한다.

[0040] 단 하기 실시예 및 제조예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 제조예에 의해 한정되지 않는다.

[0041] **제조예 : 산화 흑연의 제조**

[0042] 먼저, 18 M 황산(H_2SO_4)과 17 M 질산(HNO_3)을 부피비 3 : 1로 혼합한 산 용액에 흑연 파우더(Alfa Aesar) 30 mg을 넣고 2시간 동안 45 ℃에서 200 W의 전력으로 소니케이션(sonication)하였다.

[0043] 이후 소니케이션된 분산액을 약 4일 동안 상온에서 정치시켜 분산액의 색이 짙은 회색으로 변하는 것을 확인하였다. 상기 분산액을 물로 원심분리 및 경사분리하는 것을 반복한 후 에탄올로 세척하고, 55℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하여 회색의 산화 흑연을 얻었다.

[0044] **실시예 1 : ZnO-그라핀 나노 입자의 제조**

[0045] 상기 제조예에서 얻은 산화 흑연 40 mg을 N,N-디메틸포름아마이드 40 ml에 넣고 10분간 소니케이션 하여 산화 흑연 분산액을 얻었다.

[0046] 또한, 징크 아세테이트 디하이드레이트(Zinc acetate dehydrate, $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$ 0.93 g을 N,N-디메틸포름아마이드 200 ml 에 넣어 아연 전구체 용액을 얻었다.

[0047] 상기 징크 아세테이트 디하이드레이트는 하기 화학식 1에서와 같이 N,N-디메틸포름아마이드 내에서 산화 아연으로 전환될 수 있다.

[0048] [화학식 1]

[0049] $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O + (CH_3)2NC(O)H \rightarrow ZnO + (CH_3COO)_2CHN(CH_3)_2 + H_2O$

[0050] 다음, 상기 산화 흑연 분산액을 아연 전구체 용액에 넣고 95℃에서 150 rpm 의 속도로 저어주었다. 처음 혼합 용액의 색은 검은색이지만, 30분 후 용액은 투명하게 변하였고, 1시간이 경과 후 용액은 뿌옇게 변하면서 점차 흰색을 띠게 되었다. 혼합 5시간 후, 투명한 용액에 회색빛을 띠는 고체 성분이 생성되었으며, 상기 고체 성분을 분리하였다.

[0051] 상기 고체 성분을 에탄올과 증류수로 세척한 후, 55℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하여 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더를 얻었다.

[0052] 상기 파우더를 0.1 M 질산 100 ml에 넣고 20분 동안 소니케이션하여 분산액을 얻었고, 이후 물을 계속 넣어주면서 산의 농도를 희석하였다.

[0053] 끝으로, 상기 희석된 용액을 여과하여 생성물을 분리하였으며, 에탄올과 증류수로 세척한 후, 진공 건조되어 최종 생성물인 그라핀을 얻었다.

[0054] 상기 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더 및 그 중 하나의 나노 입자의 고해상도 투과 전자 현미경 사진(TEM)을 도 5에 나타내었다.

[0055] 또한, 최종적으로 생성된 그라핀의 고해상도 투과 전자 현미경(TEM) 사진 및 주사전자 현미경(SEM) 사진을 도 6에 나타내었으며, 도 6의 투과 전자 현미경 사진에서 보는 바와 같이 그라핀이 단일층에서부터 최대 다섯층까지 형성되는 것을 볼 수 있었으며, 주사 전자 현미경에서는 전체적으로 얇은 그라핀이 퍼져 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0056] 그리고 상기 유사 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더 및 최종 생성된 그라핀의 X-선 회절 분석 그래프(RIGAKU ATX-G, Cu Kα= 0.154 nm)를 도 7에 나타내었다. 도 7에서 보는 바와 같이 나노 입자 파우더의 경우 (100), (002), (101) 방향으로 성장한 산화 아연 핵이 존재하는 것과 외곽에 그라핀이 (002), (100) 방향으로 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 그라핀의 X-선 회절 분석 그래프에서는 (002), (100) 으로 성장한 그라핀만이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0057] 한편, 유사 금속 산화 아연-그라핀 핵-껍질 구조 및 제조된 그라핀의 구조를 보다 명확하게 확인하기 위하여, 라만 분광 스펙트럼(Raman spectrum) 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 8 및 9에 나타내었다.

[0058] 도 8에서 보는 바와 같이, 단일층으로 형성된 그라핀이 전체적으로 화학적 결합에 의하여 껍질 형태로 핵을 둘러싸고 있음을 확인할 수 있었다.

[0059] 또한 도 9에서 보는 바와 같이 D 밴드와 G 밴드의 비율인 I_D/I_G 의 비율이 0.05로 현저하게 작게 나타난 바, 이는 제조된 그라핀이 결함(defect)이 작아서 결함율이 적게 나타나는 것을 보여주고 있다.

[0060] 제조된 그라핀의 전자 에너지 손실 분광(EELS) 스펙트럼을 확인하여 도 10에 나타내었다. 상기 도 10에서 보는 바와 같이, 파이(π)결합과 시그마(σ)결합이 나타난 것을 통해 그라핀이 제조되었음을 확인할 수 있었고,

종래 다른 방법으로 제조된 그라핀에 비하여 시그마(σ)결합이 현저하게 적게 나타나는 점에서 본 발명의 그라핀은 그 순도가 매우 높다는 것을 확인할 수 있었다.

[0061] 제조된 그라핀의 에너지 분산 분석(EDX, energy dispersive X-ray emission) 결과 및 X-선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)에 의한 결과를 각각 도 11 및 12에 나타내었다. 상기 결과를 통하여 그라핀 내 다른 불순물 등이 포함되지 아니하고 탄소만으로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] **실시예 2 : CuO-그라핀 나노 입자의 제조**

[0063] 상기 제조예에서 얻은 산화 흑연 40 mg을 N,N-디메틸포름아마이드 40 ml에 넣고 10분간 소니케이션 하여 산화 흑연 분산액을 얻었다.

[0064] 또한, 카퍼 아세테이트 모노하이드레이트(Copper(II) acetate monohydrate, $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$ 0.93 g을 N,N-디메틸포름아마이드 200 ml 에 넣어 구리 전구체 용액을 얻었다. 다음, 상기 산화 흑연 분산액을 아연 전구체 용액에 넣고 95℃에서 150 rpm 의 속도로 저어주었다. 처음 혼합 용액의 색은 검은색이지만, 30분 후 용액은 투명하게 변하였고, 1시간이 경과 후 용액은 뿌옇게 변하면서 점차 흰색을 띠게 되었다. 혼합 5시간 후, 투명한 용액에 카키색 빛을 띠는 고체 성분이 생성되었으며, 상기 고체 성분을 분리하였다.

[0065] 상기 고체 성분을 에탄올과 증류수로 세척한 후, 55℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하여 유사 금속 산화물-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더를 얻었다.

[0066] 상기 파우더를 0.1 M 염산 100 ml에 넣고 20분 동안 소니케이션하여 분산액을 얻었고, 이후 물을 계속 넣어주면서 산의 농도를 희석하였다.

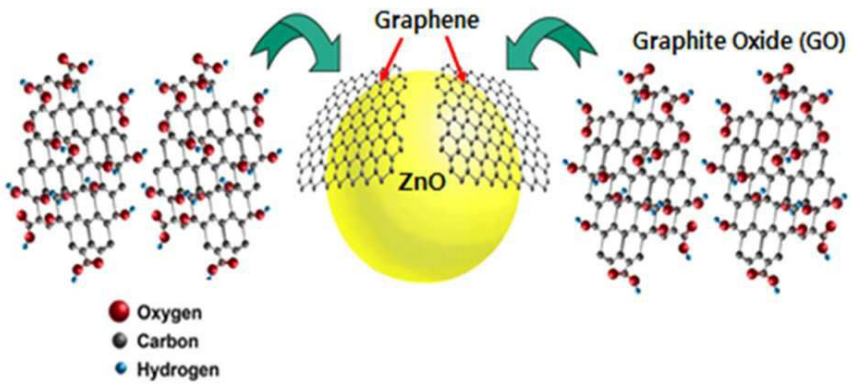
[0067] 끝으로, 상기 희석된 용액을 여과하여 생성물을 분리하였으며, 에탄올과 증류수로 세척한 후, 진공 건조되어 최종 생성물인 그라핀을 얻었다.

[0068] 상기 유사 산화 구리-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더 및 그 중 하나의 나노 입자의 고해상도 투과 전자 현미경 사진을 도 13에 나타내었다.

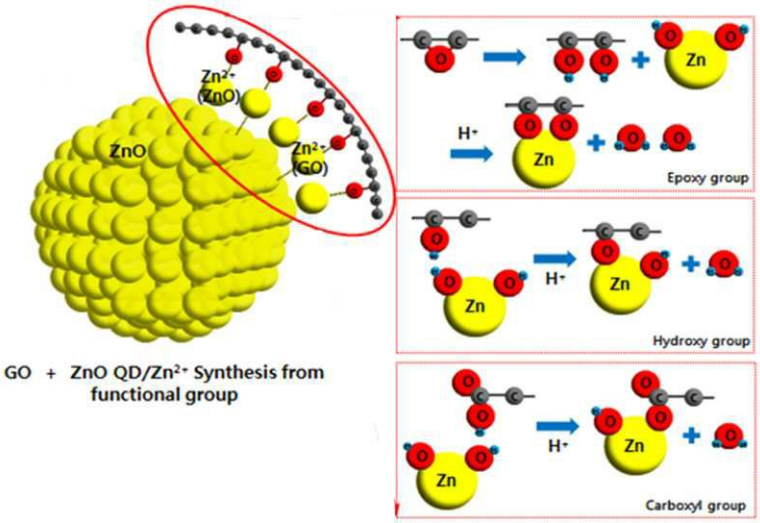
[0069] 그리고 상기 유사 산화 구리-그라핀 핵-껍질 구조의 나노 입자 파우더 및 최종 생성된 그라핀의 X-선 회절 분석 그래프를 도 14에 나타내었다. 도 14에서 보는 바와 같이 나노 입자 파우더의 경우 (100), (002), (111), (210) 방향으로 성장한 산화구리(CuO, Cu^{2+}) 핵이 존재하는 것을 확인할 수 있으며, $Cu_2O(Cu^{+})$는 생성되지 아니하였다. 또한 핵의 외곽에 그라핀이 (002), (100) 방향으로 형성되어 유사 산화 구리-그라핀 핵-껍질 구조를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

도면

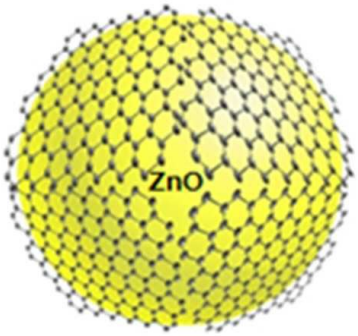
도면1



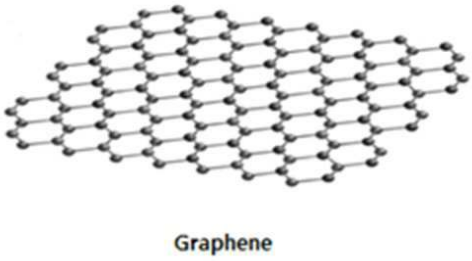
도면2


ZnO
Zn2+ (ZnO)
Zn2+ (GO)
H+
Zn
Epoxy group
Hydroxy group
Carboxyl group
GO + ZnO QD/Zn2+ Synthesis from functional group

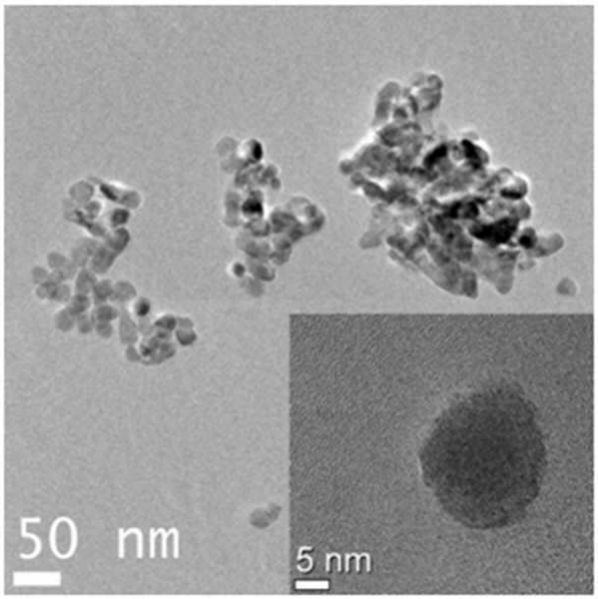
도면3


ZnO

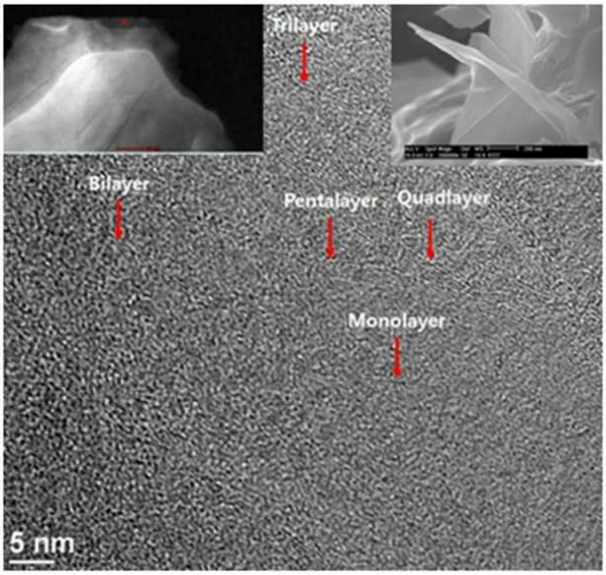
도면4


Graphene

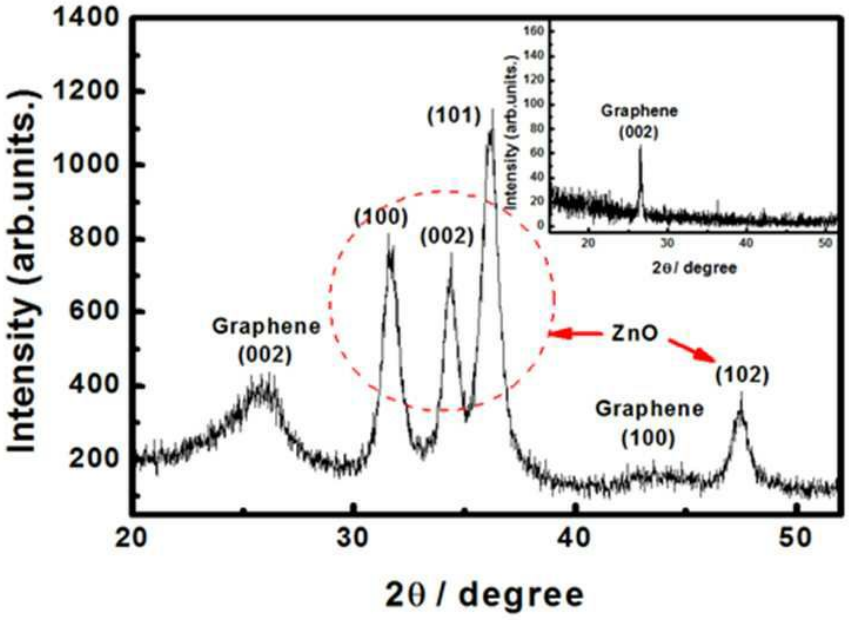
도면5


50 nm
5 nm

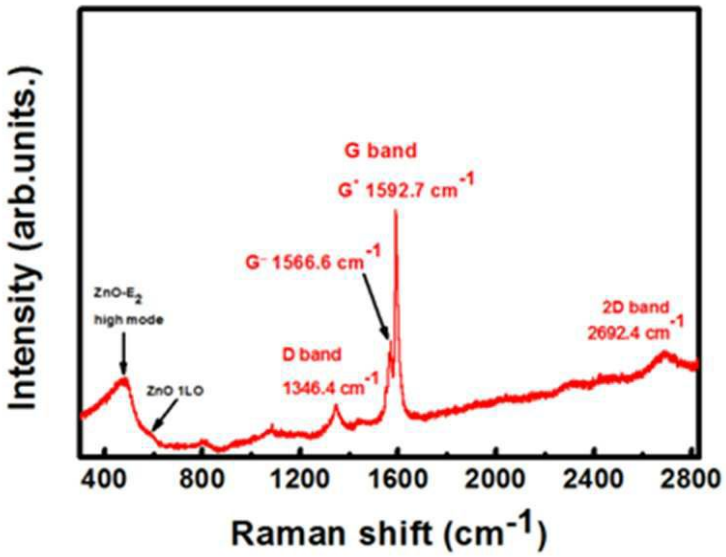
도면6


Trilayer
Bilayer
Pentalayer
Quadlayer
Monolayer
5 nm

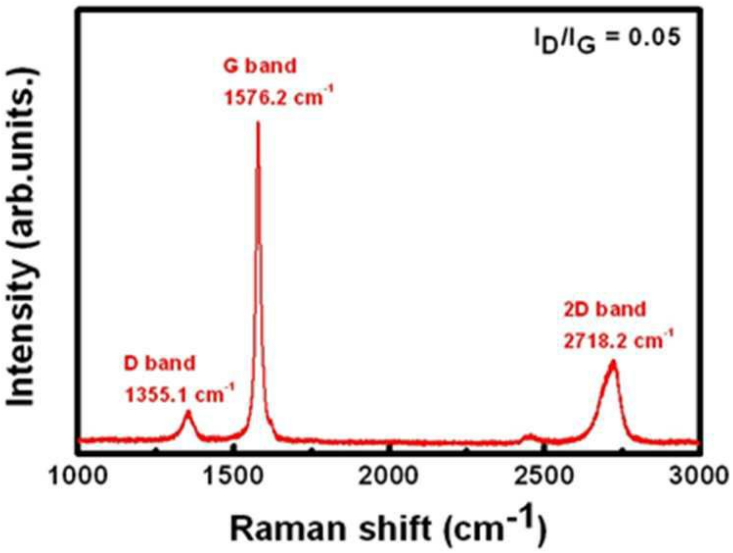
도면7


Intensity (arb.units.)
2θ / degree
(101)
(100)
(002)
Graphene
(002)
ZnO
(102)
Graphene
(100)
Intensity (arb.units.)
Graphene
(002)
2θ/ degree

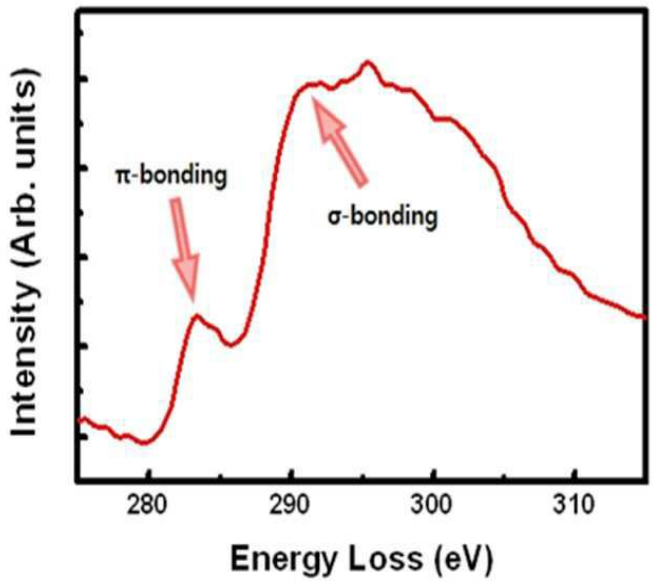
도면8


Intensity (arb.units.)
Raman shift (cm-1)
G band
G+ 1592.7 cm-1
G- 1566.6 cm-1
D band
1346.4 cm-1
2D band
2692.4 cm-1
ZnO-E2
high mode
ZnO 1LO

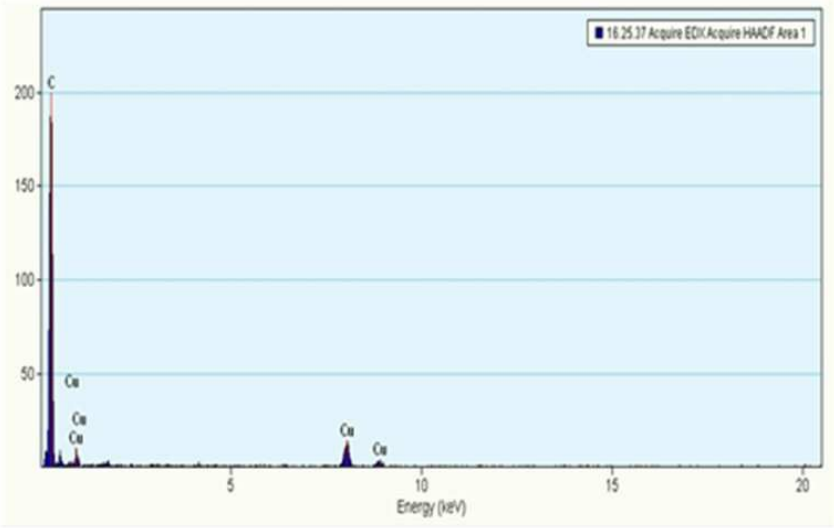
도면9


I_D/I_G = 0.05
G band
1576.2 cm^{-1}
D band
1355.1 cm^{-1}
2D band
2718.2 cm^{-1}
Intensity (arb.units.)
1000
1500
2000
2500
3000
Raman shift (cm^{-1})

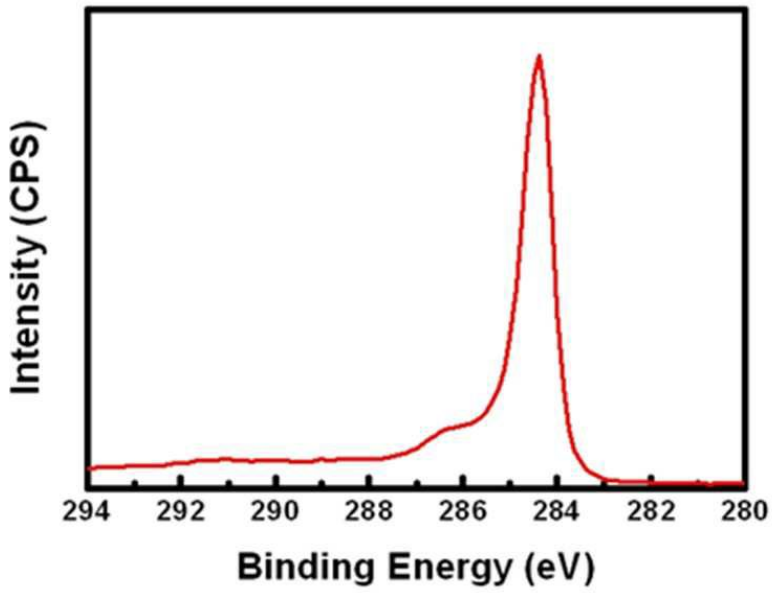
도면10


π-bonding
σ-bonding
Intensity (Arb. units)
280
290
300
310
Energy Loss (eV)

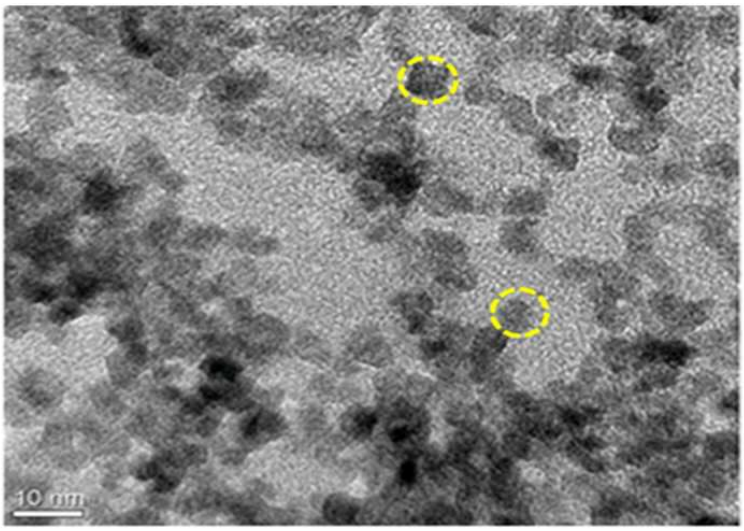
도면11


16.25.37 Acquire EDX Acquire HAADF Area 1
C
Cu
Cu
Cu
Cu
Cu
200
150
100
50
5
10
15
20
Energy (keV)

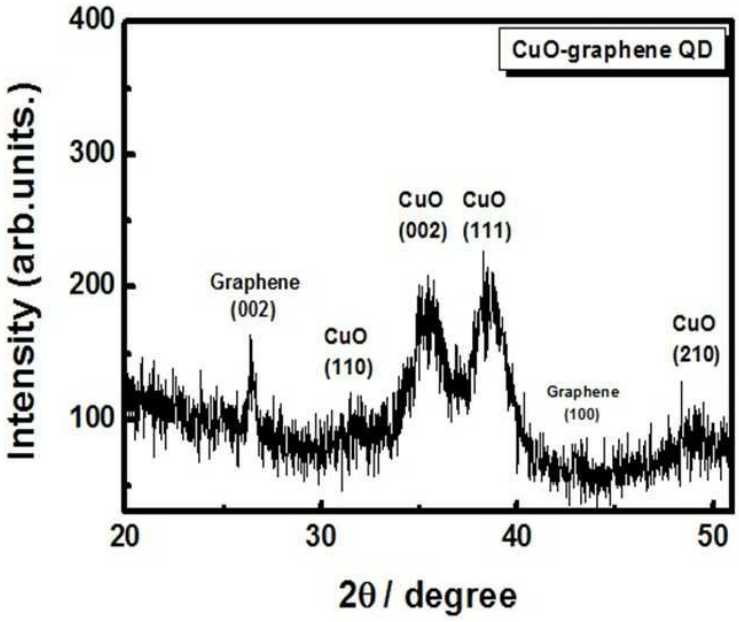
도면12


Intensity (CPS)
294
292
290
288
286
284
282
280
Binding Energy (eV)

도면13


10 nm

도면14


CuO-graphene QD
Intensity (arb.units.)
2θ / degree
400
300
200
100
20
30
40
50
Graphene
(002)
CuO
(110)
CuO
(002)
CuO
(111)
Graphene
(100)
CuO
(210)